

碱性钙基膨润土协同卤锑阻燃 HDPE 的研究*

The Flame Retarding Synergism of Alkaline Ca-Bentonite with Halogen-antimony Flame Retardants on HDPE

覃善丽¹, 童张法^{1**}, 韦华², 韦藤幼¹, 戴新²

QIN Shan-li¹, TONG Zhang-fa¹, WEI Hua², WEI Teng-you¹, DAI Xin²

(1. 广西大学化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西南宁 530004; 2. 广西华锑科技有限公司, 广西阻燃工程技术研究中心, 广西南宁 530007)

(1. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resources Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Flame Retardant Additives Engineering Research Center, China Antimony Technology Co. Ltd., Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:【目的】解决卤锑阻燃高密度聚乙烯(HDPE)复合材料燃烧时发烟量大、熔融滴落严重等问题。【方法】采用自制的碱性钙基膨润土(Ca-MMT)与卤锑阻燃剂复配阻燃 HDPE, 通过极限氧指数(LOI)、水平燃烧等级、力学性能和热稳定性等测试, 研究 Ca-MMT 和卤锑阻燃剂对 HDPE 的协同阻燃效应。【结果】HDPE/DBDPE/Sb₂O₃/Ca-MMT 复合材料的 LOI 由纯 HDPE 的 19.60% 提高至 32.77%, 水平燃烧等级由 HB75 级提高至 HB 级, 且燃烧时不产生熔滴, 具有良好的成炭效应; 拉伸强度由 13.35 MPa 提高至 23.33 MPa, 力学性能良好; 失重率由纯 HDPE 的 96.17% 降至 86.50%, 热稳定性明显提高。碱性钙基膨润土的最佳添加量为 4%。【结论】自制的 Ca-MMT 与卤锑阻燃剂有较好的协同阻燃作用。

关键词:碱性钙基膨润土 卤锑阻燃剂 高密度聚乙烯 协同阻燃

中图分类号: TQ314.248 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2015)01-0078-05

Abstract:【Objective】The halogen-antimony flame-retardant high-density polyethylene (HDPE) composites produced heavy smoke and serious combustion dripping during burning. Flame retarding synergism was explored to solve these problems. 【Methods】The modified alkaline Ca-bentonite (Ca-MMT) combining with halogen-antimony flame retardant was used to prepare HDPE compound flame retardant. The flame-retardant synergism of Ca-MMT and halogen-antimony flame retardant in HDPE composites were studied by means of limiting oxygen index (LOI), horizontal burning grade, the mechanical property and thermal stability tests. 【Results】The LOI of flame-retardant HDPE/DBDPE/Sb₂O₃/Ca-MMT composites increased from

19.60% of pure HDPE to 32.77%, horizontal flammability level was gradually improved from level HB75 to level HB, and the smoke and combustion droplet were not produced with a good char formation effect. Tensile strength increased from 13.24 MPa to 23.33 MPa, which testified that the material had good mechanical properties. Weight loss rate decreased from 96.17% of pure HDPE to 86.50%, which indicated that the

收稿日期: 2014-09-10

修回日期: 2014-10-20

作者简介: 覃善丽(1989-), 女, 工程硕士研究生, 主要从事高分子阻燃材料研究。

* 广西工业与信息委员会企业技术改造资金项目(桂工信投资[2013]258号)资助。

** 通讯作者: 童张法(1963-), 男, 教授, 博士研究生导师, 主要从事化学工程和精细化工方面的研究, E-mail: zhftong@sina.com。

thermal stability was improved in comparison with pure HDPE. The optimum adding amount of Ca-bentonite was 4%. **【Conclusion】**The results showed that the synergistic flame retardant effect of Ca-MMT and halogen-antimony flame retardant was satisfactory.

Key words: alkaline Ca-bentonite (Ca-MMT), halogen-antimony flame retardant, high density polyethylene (HDPE), synergistic flame retardant effect

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20150126.011

0 引言

【研究意义】高密度聚乙烯(HDPE)是一种结晶度高、非极性的热塑性树脂^[1],作为五大通用塑料之一,其综合性能优良、原料来源丰富、成本较低,被广泛应用于阀门、管道、设备衬垫和电缆^[2]等领域。但是高密度聚乙烯树脂为易燃材料,其氧指数很低,仅为19%左右,加之其燃烧时熔融滴落,具有潜在的火灾风险,极大地限制其更广泛的应用。因此,必须对HDPE进行阻燃处理。**【前人研究进展】**层状硅酸盐由于具有独特的层状结构,近几年来开始引起阻燃界的普遍关注。在聚合物树脂基体中加入少量有机膨润土(质量分数小于10%),通过熔融混炼法制备聚合物/层状硅酸盐(PLSN)纳米复合材料即可大幅度提高材料的力学性能、热氧稳定性和阻燃性能^[3~6]。然而仅仅依靠层状硅酸盐土纳米插层杂化技术还难以使高分子材料满足实际的阻燃要求,必须与其他阻燃剂配合使用才有较好的效果^[7]。卤锑阻燃剂DBDPE/Sb₂O₃作为最常用的阻燃剂,不仅赋予材料高效的阻燃性能,而且其在燃烧过程中不会产生有毒致癌物质^[8,9],但存在阻燃效果不高、力学性能下降、燃烧时熔融滴落严重和发烟量大等问题。**【本研究切入点】**碱性钙基膨润土是一种类似水滑石具有阴离子交换功能的层状硅酸盐,主要通过在膨润土层间插入带有氢氧根的钙离子制备而成^[10],因而碱性钙基膨润土既具有氢氧化镁、氢氧化铝等无机阻燃剂的碱性特征,又具有阻燃协效剂水滑石的阴离子交换功能,加之其具有独特的层状结构,可以解决卤锑阻燃复合材料阻燃性能低、力学性能下降和熔滴严重的问题。**【拟解决的关键问题】**拟用自制的碱性钙基膨润土与卤锑阻燃剂复配,研究碱性钙基膨润土和卤锑阻燃剂对HDPE的协同阻燃效应,并对其阻燃性能、力学性能以及热稳定性进行测试。

1 材料与方法

1.1 原材料

高密度聚乙烯(HDPE)为中国石油天然气股份有限公司独山子石化公司产品;十溴二苯乙烷(DBDPE),工业级,为潍坊玉成化工有限公司产品;广西科学 2015年2月 第22卷第1期

三氧化二锑(Sb₂O₃),AR,为广西华锑科技有限公司产品;碱性钙基膨润土(Ca-MMT),自制(阴离子交换容量AEC=1.5)。

1.2 主要仪器

SJSZ-10A微型双锥双螺杆试验挤出机和SZ-15微型注塑机为武汉瑞鸣塑料机械制造有限公司产品;XWW系列万能试验机为承德市金建检测仪器有限公司产品;CZF-5水平垂直燃烧测定仪和JF-3氧指数测定仪为南京市江宁区分析仪器厂产品;HCT-1微机差热天平为北京恒久科学仪器厂产品。

1.3 碱性钙基膨润土的制备

如图1所示,碱性钙基膨润土的制备主要分为以下3大步骤。

活性白土的提纯:称取一定量的活性白土,加入去离子水,配成悬浮液,使用搅拌器搅拌均匀后静置沉淀一段时间,倒出上层悬浮液,将底部沙子沉淀物弃掉。将悬浮液真空抽滤后,放入95℃烘箱烘干,冷却粉碎,过200目筛。

石灰乳的制备:称取一定量CaO,按一定质量比(CaO:H₂O=1:8)称取适量蒸馏水,先将2/3的水与CaO混合,用磁力搅拌器搅拌5min,再加入剩余的水,搅拌反应3h,常温下静置1晚待用。

碱性钙基膨润土的制备:称取一定量提纯后的活性白土,按土水质量比为1:12.5加入去离子水,于75℃水浴锅中搅拌分散,然后分批加入一定量的石灰乳反应4h,趁热过滤、烘干、粉碎、过200目筛。

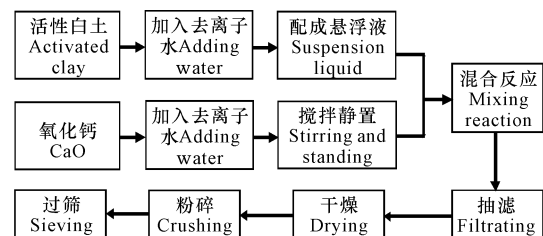


图1 Ca-MMT的制备的工艺流程

Fig. 1 Process of the preparation of Ca-MMT

1.4 阴离子交换容量的测试方法

称取1.00g碱性钙基膨润土于烧杯中,加入100mL蒸馏水后在搅拌条件下加入0.50mol·L⁻¹的盐酸溶液10mL,反应30min后,滴加几滴酚酞,然后用0.50mol·L⁻¹的NaOH溶液滴定至终点,按下式计算出阴离子交换容量。

$$AEC = \frac{10 \times 0.50 - V \times 0.50}{1 \times 2}, \quad (1)$$

式中:

AEC — 阴离子交换容量, mmol · g⁻¹;

V — 消耗的 NaOH 体积, mL。

1.5 试样制备

各试样分别称取 HDPE 100 g, 阻燃剂占基材的百分数如表 1 所示。将上述各原料混合均匀, 采用熔融共混法在微型双锥双螺杆试验挤出机中于 155~165℃加工挤出, 再将挤出的样品在微型注塑机中于 165~175℃注射成测试样条, 即为备用试样。

表 1 HDPE 复合材料配方

Table 1 Formulation of flame retarding HDPE

试样 Sample	质量配比 Quality ratio(%)		
	DBDPE	Sb ₂ O ₃	Ca-MMT
A	0	0	0
B	18	6	0
C1	18	6	2
C2	18	6	4
C3	18	6	6
C4	18	6	8

1.6 性能测试

氧指数根据 GB/T 2406.2—2009^[11] 测试; 水平垂直燃烧等级依据 GB/T 2408—2008^[12] 测试; 力学性能按 GB/T 16421—1996^[13] 进行, 拉伸速率为 50 mm · min⁻¹; 热重分析^[8], 称取 5~8 mg 样品, 升温速率 10℃ · min⁻¹, 氮气气氛流速为 10 mL · min⁻¹, 测试温度范围为 25~600℃。

2 结果与分析

2.1 对阻燃性能的影响

由表 2 可知, 添加 Ca-MMT 后, HDPE 复合材料

表 2 Ca-MMT 含量对 HDPE 复合材料燃烧性能的影响

Table 2 Influence of Ca-MMT content on the combustion properties of HDPE composites

试样 Sample	极限氧指数 LOI Limit oxygen index(%)	垂直燃烧等级 Vertical flame rating	水平燃烧等级 Horizontal flame rating	燃烧现象 Combustion phenomenon
A	19.0	完全燃烧殆尽 Completely burned up	HB75	严重滴落 Severe dripping
B	28.1	V-2	HB	发烟量多, 严重滴落 Large amount of smoke, severe dripping
C1	30.91	V-0	HB	发烟量少, 不滴落 Smoke less, no dripping
C2	32.51	V-0	HB	发烟量少, 不滴落 Smoke less, no dripping
C3	32.77	V-0	HB	发烟量少, 不滴落 Smoke less, no dripping
C4	32.28	V-0	HB	发烟量少, 不滴落 Smoke less, no dripping

的水平燃烧等级均达到最高级(HB级), 随着 Ca-MMT 用量的增加, 生烟量逐渐减少, 并在一定程度上抑制了熔融滴落现象, 使严重滴落变为无滴落。受热燃烧时, Ca-MMT 颗粒在 HDPE 复合材料表面形成多孔网状保护层, 延缓热分解时产生的挥发性物质逸出; 此外, Ca-MMT 对 HDPE 本身的成炭反应具有催化作用, 进一步提高 HDPE 复合材料的成炭量, 降低生烟量。Ca-MMT 对 HDPE 复合材料的阻隔作用和成炭效应也使其燃烧时的滴落问题得到有效解决。HDPE/Ca-MMT/DBDPE/Sb₂O₃ 复合材料整体都比 HDPE/DBDPE/Sb₂O₃ 复合材料氧指数高。仅加入 2% Ca-MMT 时, HDPE 复合材料的氧指数从 28.10 升到 30.91, 随着 Ca-MMT 含量的增大, 氧指数呈现先增大再减小的趋势, Ca-MMT 加入量为 6% 时, 氧指数最高, 达 32.77%。这是因为 Ca-MMT 燃烧时生成的炭层是优良的绝缘和传质屏障, 加上伴随成炭反应生成的水蒸气可以稀释可燃气体, 降低温度, 从而降低燃烧速率, 所以 Ca-MMT 和卤锑阻燃剂具有一定协同阻燃效应。当 Ca-MMT 添加量大于 6% 时, HDPE 复合材料的氧指数下降, 这可能是由于大量 Ca-MMT 粉体的加入降低了卤锑阻燃剂的反应接触面积, 使卤锑的协同阻燃效应受到一定影响, 因此, 控制 Ca-MMT 的加入量十分重要。

2.2 对力学性能的影响

由表 3 可知, 随着 Ca-MMT 用量的增加, 拉伸强度和弹性模量的变化趋势一致, 均是先增大再减小, 在 Ca-MMT 添加量为 4% 时达到最大, 分别为 23.33 MPa 和 1136.38 MPa。其原因可能在于膨润土特有的层状结构能促进无机阻燃协效剂氧化锑在 HDPE 中的分散性, 所以添加少量的 Ca-MMT 可以提高 HDPE 复合材料的拉伸性能, 然而 Ca-MMT 是无机

物, 未经过有机改性, 本身与有机材料相容性差, 大量加入则导致拉伸性能下降。弯曲强度随着 Ca-MMT 添加量的增大也呈现先增大后减少的趋势, 在添加量为 4% 时达到最大, 为 22.56 MPa, 远高于纯 HDPE, 而与 HDPE/Sb₂O₃/DBDPE 复合阻燃材料相差不多, 其原因可能是无机粉体 Ca-MMT 比 Sb₂O₃ 物理强度低, 所以提高 Ca-MMT 的加入量在一定程度上可降低材料弯曲强度。加入复合阻燃剂之后, HDPE 复合材料硬度均高于纯 HDPE, 邵氏硬度随着 Ca-MMT 添加量的增大而减小, 但变化幅度较小, 在添加量为 4% 时还可以保持硬度为 60.1, 说明 Ca-MMT 不仅起阻燃作用, 同时具有填充作用。

表 3 Ca-MMT 含量对 HDPE 复合材料力学性能的影响

Table 3 Influence of Ca-MMT content on the mechanical properties of HDPE composites

试样 Sample	拉伸强度 Tensile strength (MPa)	弹性模量 Modulus of elasticity (MPa)	弯曲强度 Bending strength (MPa)	邵氏硬度 Shaw hardness (HA)
A	13.35	653.81	19.75	57.3
B	22.33	783.74	22.54	60.7
C1	22.48	1071.88	22.31	60.3
C2	23.33	1136.38	22.56	60.1
C3	20.96	1003.76	21.95	59.2
C4	20.90	979.53	21.37	58.5

2.3 对热稳定性的影响

由图 2 可知, 各试样的失重变化趋势基本一致, 主要分两个失重过程: 在 300℃ 之前各试样基本不失重; 在 300~375℃ 温区出现第 1 个失重过程, Ca-MMT 用量越大, 失重曲线斜率越小, 在此温度区间失重越少; 在 375~425℃ 温区试样失重较小, 基本上呈现质量恒定过程, 而纯 HDPE 没有这一恒定平台, 说明阻燃剂在这个温度区间发挥提高热稳定性作用, 试样 C3 的质量恒定温区最宽, 说明添加 6% 的 Ca-MMT 时 HDPE 复合材料的热稳定性最佳; 425~500℃ 是复合材料的重要失重过程, 此区间 HDPE 复合材料失重曲线下降十分明显, 出现显著失重状况; 500℃ 之后失重曲线平缓, 基本保持稳定。因此, 在 425~500℃ 温度区间, Ca-MMT 对各试样的热失重率影响最大, Ca-MMT 用量越大, 失重曲线斜率越小, Ca-MMT 添加量为 6% 时, 试样的热稳定性最好。

从表 4 可知, 试样 B 在失重率为 10% (T₁₀) 时的温度比试样 A 低, 而在失重率为 50% (T₅₀) 时温度比

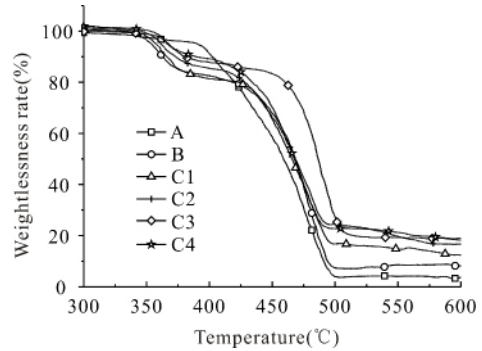


图 2 Ca-MMT 含量对 HDPE 复合材料热稳定性的影响

Fig. 2 The effect of Ca-MMT content on the thermal stability of composites HDPE

试样 A 高。这是因为卤锑阻燃剂比 HDPE 更容易发生分解反应, 在很宽的温度范围可生成具有阻燃作用的三卤化锑, 三卤化锑能促进固相及液相的成炭反应, 从而相对减缓生成可燃气体的聚合物的热分解和氧化分解, 使试样 B 的失重率低于试样 A, 提高试样 B 的热稳定性。随着 Ca-MMT 添加量的增加, T₁₀ 和 T₅₀ 均有先上升后下降的趋势, 而失重率则先下降后上升并且试样 C1~C4 均低于试样 A 和 B。当 Ca-MMT 添加量为 6% 时, 失重率最低, 仅为 86.50%。说明 Ca-MMT 与卤锑阻燃剂复配后提供了更高的成炭贡献, 提高了试样的热稳定性。

表 4 不同 Ca-MMT 含量的 HDPE 复合材料热失重数据

Table 4 The thermal decomposition data of HDPE composites with different Ca-MMT contents

试样 Sample	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	失重率 Weightlessness rate (%)
A	414.45	466.39	96.17
B	375.73	476.03	91.77
C1	386.63	478.13	89.12
C2	395.12	478.98	87.03
C3	407.77	495.33	86.50
C4	402.25	481.72	86.55

注: T₁₀ 为热失重 10% 时的温度; T₅₀ 为热失重 50% 时的温度。

Note: T₁₀ is the temperature at which the thermal decomposition is 10%; T₅₀ is the temperature at which the thermal decomposition is 50%.

3 结论

本文以廉价活性白土为原料, 使用自制碱性钙基膨润土与卤锑阻燃剂复配, 可对 HDPE 起到较好的协同阻燃作用。当碱性钙基膨润土添加量达到 6% 时阻燃效果最佳, HDPE 复合材料的 LOI 由纯 HDPE 的 19.6% 提高至 32.8%, 水平燃烧等级由 HB75 级提高至 HB 级, 且燃烧时不产生熔滴, 具有良好的成炭效应, 其失重率由纯 HDPE 的 96.17% 降至 86.50%, 热稳定性提高明显。但碱性钙基膨润土

添加量过大则降低 HDPE 复合材料的力学性能,综合考虑,以 4% 为碱性钙基膨润土最佳添加量。

参考文献:

- [1] Liu X, Li X, Liu J, et al. Study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis with reactive molecular dynamics[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 104: 62-70.
- [2] 王丽丽, 卢克磊, 邱桂学, 等. 复合阻燃体系阻燃电缆料的研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2005, 17(2): 26-29.
Wang L L, Lu K L, Qiu G X, et al. Study of HDPE cable material with compounded fire-retardant [J]. *Plastics Processing and Applications*, 2015, 17(2): 26-29.
- [3] Wang N, Fang Q, Shao Y, et al. Microstructure and properties of polypropylene composites filled with co-incorporation of MCM-41 (with template) and OMMT nanoparticles prepared by melt-compounding[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 512(1-2): 32-38.
- [4] Yamagata S, Hamba Y, Akasaka T, et al. The effect of enhancing the hydrophobicity of OMMT on the characteristics of PMMA/OMMT nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 262: 56-59.
- [5] Zheng X, Wang G, Xu W. Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 101: 32-39.
- [6] Bonati A, Merusi F, Bochicchio G, et al. Effect of nanoclay and conventional flame retardants on asphalt mixtures fire reaction[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 47: 990-1000.
- [7] 尹昌宇, 赖学军, 向丽, 等. OMMT 和 EG/MH 协同阻燃 LLDPE 的研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2011, 23(1): 43-45.
Yin C Y, Lai X J, Xiang L, et al. Synergistic effect of OMMT and EG/MH on fire-retardant LLDPE[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2011, 23(1): 43-45.
- [8] 罗才贵, 董张法, 尹作栋, 等. 有机蒙脱土协同卤锑阻燃剂阻燃 HDPE 研究[J]. *精细石油化工*, 2013(1): 51-55.
Luo C G, Tong Z F, Yin Z D, et al. Study on the flame retarding synergism of organically modified montmorillonite with DBDPE/Sb₂O₃ in HDPE[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2013(1): 51-55.
- [9] 左健东, 李荣勋, 冯邵华. 十溴二苯乙烷协同三氧化二锑阻燃 PE 的研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2010, 15(3): 32-34.
Zuo J D, Li R X, Feng S H. Study on DBDPE/Sb₂O₃ fire-retardant PE[J]. *Plastics Processing and Applications*, 2010, 15(3): 32-34.
- [10] 邱竹, 黄承都, 韦藤幼, 等. 碱性钙基膨润土的制备工艺及在乙醇脱水中的应用[J]. *化工矿物与加工*, 2008, 37(6): 5-8.
Qiu Z, Huang C D, Wei T Y, et al. Ca-bentonite anhydrous material in ethanol vapor dehydration[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2008, 37(6): 5-8.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. GB/T 2406. 2—2009 塑料用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分: 室温试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 2406. 2—2009 Plastics—Determination of Burning Behaviour by Oxygen Index—Part 2: Ambient-temperature Test [S]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [12] 郑宁, 宋桂荣, 王建东, 等. GB/T 2408—2008 塑料燃烧性能的测定 水平法和垂直法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Zheng N, Song G R, Wang J D, et al. GB/T 2408—2008 Plastics—Determination of Burning Characteristics—Horizontal and Vertical Test[S]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [13] 上海材料研究所. GB/T 16421—1996 塑料拉伸性能小试样试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
Shanghai Research Institute of Materials. GB/T 16421—1996 Plastics—Determination of Tensile Properties by Use of Small Specimens [S]. Beijing: China Standards Press, 1997.

(责任编辑: 陆雁)